

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the Application of:

DI MEO, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: New Application

Examiner: Unknown

Filed: Concurrently Herewith

Attorney Dkt. No.: 108910-00113

For: PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS HAVING ALDEHYDE,  
ALCOHOL, AMINE, END GROUPS BY CATALYTIC REDUCTION.

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 31, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

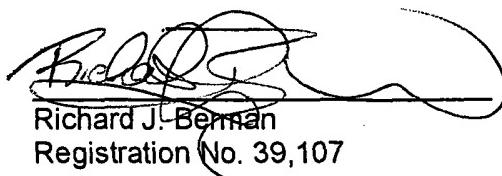
Italian Patent Application No. MI2002 A 001734 filed on August 1, 2002

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Richard J. Berman  
Registration No. 39,107

Customer No. 004372  
AREN'T FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
RJB/jch



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

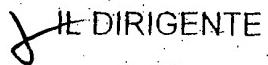
MI2002 A 001734

Invenzione Industriale

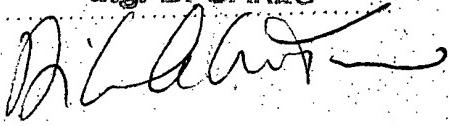
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accleso processo verbale di deposito.

9 GIU. 2003

Roma, II

 DIRIGENTE

Ing. DI CARLO



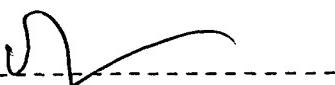
I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **August 1, 2002** (No. MI2002 A 001734)

in the name of **AUSIMONT S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

-----  


Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the application for a patent of the industrial invention No.

**MI2002 A 001734**

It is hereby declared that the attached document is the true copy of the original document filed together with the above mentioned application for a patent, the data of which result from the enclosed filing minuted.

Rome, JUNE 9, 2003

Signed for the Director

**Eng. DI CARLO**

**S E A L**

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2657/031

A. APPLICANT(I)

1) Surname, name/company, type  AUSIMONT S.p.A.  
town, (prov.)/country  MILANO identification code  00000008297390159  
2) Surname, name/company, type   
town, (prov.)/country  identification code

B. REPRESENTATIVE:

Surname/Name  SAMA DANIELE  
Name of parent agency  SAMA PATENTS  
Address  Via G.B. Morgagni no.  2 town  MILANO postcode  20129 (prov.) MI  
 fax no.  0000010441370151

C. ELECTIVE OOMICILE:

Name   
Address  no.  town  postcode  (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./subcl.)   
"PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS HAVING ALDEHYDE, ALCOHOL,  
AMINE END GROUPS BY CATALYTIC REDUCTION"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name  
1)  DE MEO ANTONELLA  
2)  PICOZZI ROSALDO  
Surname, name  
1)  TONELLI CLAUDIO  
2)

F. PRIORITY:

Priority code   
country  type  number  date   
1)    
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1)  RES/YES no  24 description with abstract and claims  
2)  RES/YES no  drawing figures  
3)  RES/NO drawing power of attorney  
4)  RES/YES/NO no  designation of inventor  
5)  RES/YES/NO no  documents of ownership with Italian translations  
6)  RES/YES/NO no  authorisation  
7)  RES/YES/NO no  complete name of applicant  
8) receipt for payment of  Euro 291,80= date

Certified copy of this document required? YES/NO  YES

COMPILED ON  01/08/2002 THE APPLICANT(S)  p. AUSIMONT S.p.A.  
CONTINUATION YES/NO  NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A.  MILANO code  15  
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF   
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO  MI2002A 001734 reg.   
Year  2002 day  1 of the month of  AUGUST

The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of  00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

NOTES OF THE DELEGATE  THE REPRESENTATIVE INFORMED ABOUT THE LETTER N/ 423 OF 03/01/2001  
CARRIES OUT THE FILING WITHOUT THE POWER OF ATTORNEY.

THE DELEGATE

Official  
stamps

THE REGISTRAR  
M. CORTONESI

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS  
HAVING ALDEHYDE, ALCOHOL, AMINE END GROUPS  
BY CATALYTIC REDUCTION

**ABSTRACT**

Process for the perfluoropolyether preparation having reactive end groups -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO, -CH<sub>2</sub>OH, by reduction of the corresponding perfluoropolyethers having -CN, -COCl, -CHO end groups by using gaseous hydrogen in the presence of a catalyst constituted by Pd, Rh, or Ru, supported on solid metal fluorides, at a temperature from 20°C to 150°C and under a pressure between 1 and 50 atm.

Description of the industrial invention in the name of:

AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in  
in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to a process for the preparation of perfluoropolyethers (PFPEs) containing reactive end groups.

More specifically the invention relates to a process for the preparation with high yields, even greater than 90%, perfluoro-polyethers containing reactive end groups starting from the corresponding perfluoropolyether precursors containing end groups reducible with hydrogen in the presence of supported metal catalysts. More in detail the invention relates to a catalytic hydrogenation process of PFPE having reducible end groups, such as nitriles, acylchlorides, aldehydes, to give the corresponding compounds with amine, aldehyde, alcohol end groups, said reduction being carried out with hydrogen in the presence of catalysts formed by transition metals of the VIII group supported on inorganic fluorides.

Processes to convert ester or acyl fluorides end groups of perfluoropolyethers into the corresponding primary alcohols by reduction with metal hydrides, for example  $\text{LiAlH}_4$ , are known. However said processes are industrially hardly manage-

able.

Perfluoropolyethers having amine end groups are obtained from the corresponding perfluoropolyethers having fluorosulphonic ester end groups by reaction with ammonia or primary hydrogenated amines. See USP 3,810,874, USP 3,766,251, USP 5,446,205. Said processes show a poor conversion and/or selectivity in the primary amine.

Among the known methods to obtain the aldehyde derivatives of fluorinated compounds, the chemical reduction with carbonyl precursor hydrides can be mentioned, which however give very low yields. Only in the case of the trifluoroacetic ester, by reduction with  $\text{LiAlH}_4$  in ethyl ether at  $-78^\circ\text{C}$  the corresponding aldehyde is obtained with a 71% yield (O. R. Pierce, T. G. Cane, J. Am. Chem. Soc. 76, 300 (1954)). The Applicant has verified that by processes of chemical reduction with hydrides starting from PFPE derivatives containing carbonyl groups (esters, acyl -fluorides and/or -chlorides) only the corresponding alcohol derivatives are obtained, while the aldehyde derivatives, when present, form a by-product.

A catalytic hydrogenation process of fluorinated compounds nitriles to amines by using metal-Raney as catalyst (US 6,054,615), in particular Co-Raney, is known. However said process is not selective since it is not solely obtained the primary amine, but a primary, secondary and tertiary amine

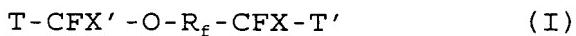
mixture which are difficult to be separated.

The Applicant has found that by using the hydrogenation process with Co-Raney on PFPE nitriles no conversion is obtained (see the comparative Examples).

The need was therefore felt to have available a process having a high yield, even higher than 90%, to obtain from perfluoropolyether precursors having acyl-chloride, aldehyde or nitrile end groups the corresponding reduction compounds with aldehyde, alcohol, amine end groups.

The Applicant has now surprisingly and unexpectedly found a catalytic reduction process which allows to obtain high conversions and yields, even higher than 90% in the aforesaid reduction compounds.

An object of the present invention is therefore a high yield process for the preparation of perfluoropolyethers with aldehyde, alcohol, amine end groups, having structure (I) :



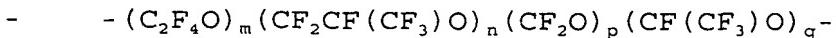
wherein:

T is -F, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> perfluoroalkyl, -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO;

T' = T with the proviso that when T is F or C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> perfluoroalkyl, T' is -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO;

X, X', equal to or different from each other, are -F or -CF<sub>3</sub>;

R<sub>f</sub> is selected from:



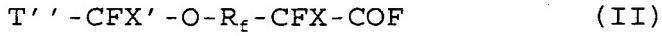
wherein:

the sum  $n+m+p+q$  ranges from 2 to 200, the  $(p+q)/(m+n+p+q)$  ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100, the  $n/m$  ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5 to 3;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  are equal to or different from each other and when  $m$ ,  $n$  range from 1 to 100, preferably from 1 to 80, then  $p$ ,  $q$  range from 0 to 80, preferably from 0 to 50; the units with  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  indexes being statistically distributed along the chain;

- $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$  wherein  $r$  ranges from 2 to 200,
- $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$  wherein  $s$  ranges from 2 to 200,

comprising the following steps:

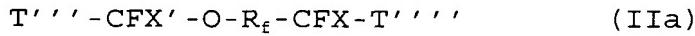
- A) preparation of perfluoropolyethers of formula



wherein  $T''$  is  $-COF$ ,  $-F$ ,  $C_1-C_3$  perfluoroalkyl,  $X$ ,  $X'$ ,  $R_f$  are as above defined, by reduction of the corresponding perfluoropolyethers containing peroxidic bonds, obtainable by photooxidation of tetrafluoroethylene and/or perfluoropropene, using gaseous hydrogen in the presence of a catalyst formed by metals of the VIII group supported on metal fluorides, optionally in the presence of perfluorinated solvents, inert at a temperature from  $20^\circ\text{C}$  to  $140^\circ\text{C}$ , preferably

from 80°C to 130°C and at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm;

- B) treatment of the formula (II) compounds with inorganic chlorides, preferably  $\text{CaCl}_2$ , by heating at a temperature in the range 100°-150°C obtaining perfluoropolyethers having acylchloride -COF end groups;
- B') treatment of the formula (II) acylfluoride or of the corresponding ester or of the corresponding acylchloride with gaseous ammonia, obtaining the corresponding amide, which is subsequently dehydrated with a dehydrating agent, for example with  $\text{P}_2\text{O}_5$ , at a temperature in the range 150°-200°C, preferably at 170°C, with the obtainment of perfluoropolyethers with nitrile -CN end groups;
- C) reduction of the perfluoropolyethers with acylchloride end groups, obtained in step B), or with nitrile end groups, obtained in step B'), of formula (IIa):



wherein:

$\text{T}'''' = -\text{F}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_3$  perfluoroalkyl, -CN, -COCl,

$\text{T}''''' = \text{T}''''$  with the proviso that when  $\text{T}''''$  is -F or  $\text{C}_1\text{-C}_3$  perfluoroalkyl,  $\text{T}'''''$  is -CN, -COCl,

by using gaseous hydrogen in the presence of a catalyst constituted by metals of the VIII group selected from Pd, Rh, Ru, supported on solid metal fluorides, stable under

the reaction conditions, at a temperature from 20°C to 150°C, preferably from 80°C to 120°C and at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm, optionally in the presence of inert solvents, obtaining the formula (I) compounds.

Step A) is described in a patent application filed at the same time as the present application and herein incorporated by reference. In particular step A) can be carried out in a continuous or discontinuous way, preferably removing the HF which forms during the reaction, for example by means of the same inlet hydrogen flow.

As metals of the VIII group, Pd, Pt, Rh can be mentioned.

The preferred metal fluorides usable as supports are simple, complex metal fluorides or mixtures thereof, solid under the reaction conditions excluding those forming in the presence of HF stable hydrofluorides, such for example KF or NaF or showing a solubility in HF higher than 10% by weight.

More preferably the metal fluorides are selected from the group formed by CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, still more preferably CaF<sub>2</sub>.

The concentration of the VIII group metal on the support is comprised beteeen 0.1% and 10% with respect to the total weight of the catalyst, preferably between 1% and 2% by weight.

The used catalyst amount is in the range 1%-10%, preferably 1%-5% by weight with respect to the peroxidic perfluoropolyether to be reduced.

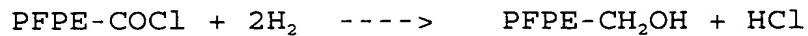
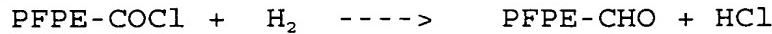
In particular the preferred structures of the perfluorooxyalkylene chain  $R_f$  are selected from the following:

- $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_p -$ ,
- $(CF_2CF(CF_3)O)_n - (CF_2O)_p - (CF(CF_3)O)_q$

wherein the indexes have the above mentioned meanings.

Step B) is carried out by a solid-liquid reaction between a large excess of inorganic chloride and the formula (II) acylfluoride. The reaction is carried out at a temperature higher than 100°C, under strong stirring to guarantee a good dispersion of the inorganic salt in the fluid. Alternatively to the treatment with  $CaCl_2$ , of step B) the formula (II) compound can be hydrolyzed obtaining the corresponding carboxylic acid which is subsequently treated with  $SOCl_2$ , in the presence of a tertiary amine, for example pyridine, at a temperature in the range 50°-100°C, preferably 70°C, obtaining the corresponding acylfluoride.

Step C) is described in detail hereinafter. When in step C) aldehyde is obtained, it can be further reduced according to what described in step C) to give the corresponding alcohol. Therefore the hydrogenation reaction of the step C) functional groups can be schematically represented as follows:



The process can be carried out in a continuous or discontinuous way, preferably removing HCl when it forms.

The metal fluorides used as supports can be simple, complex metal fluorides, or their mixtures, preferably selected in the group formed by  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ , more preferably  $\text{CaF}_2$ .

The concentration of Pd, Rh or Ru on the support is in the range 0.1%-10%, preferably 1%-2% by weight with respect to the total weight of the catalyst.

The present invention process allows to obtain the corresponding reduction compounds with yields even higher than 90%, generally higher than 95%.

It has been found by the Applicant that step C) of the present invention can also be used for the preparation of other fluorinated compounds, in particular the perfluoroalkyl compounds, preferably  $C_1-C_{12}$ , having aldehyde, alcohol and amine end groups starting from the corresponding perfluoroalkyl precursors having acylchloride, aldehyde and nitrile end groups.

The reduction step C) results furthermore applicable to

the formula (IIa) compounds wherein T''' is H or Cl and T'''' is CN or COCl.

The following Examples are given for illustrative and not limitative purposes of the present invention.

#### EXAMPLES

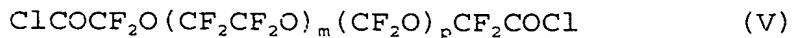
##### SYNTHESIS OF THE PRECURSORS

###### PFPE-diacylchloride

###### Method a

50 ml of thionyl chloride and 2.5 ml of pyridine are introduced into a 500 ml glass reactor equipped with mechanical stirring. It is heated at 70°C and 250 g of carboxylic diacid perfluoropolyether having formula

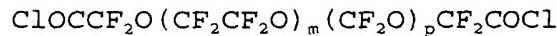
$\text{HOOC}\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COOH}$ , wherein p/m = 1 and the equivalent weight (number average molecular weight/average number of -COOH groups) is equal to 989, are fed in one hour and a half. It is maintained at said temperature until the gas evolvement stops, then it is cooled and it is let decant for one night. The lower organic phase is recovered and the thionyl chloride excess removed by distillation at reduced pressure at the temperature of 70°C. 249 g of compound are obtained, which characterized by NMR  $^{19}\text{F}$  and IR spectroscopy, shows to be the diacylchloride perfluoropolyether of formula (V)



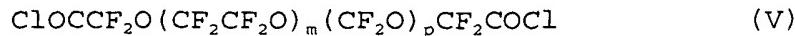
wherein  $p/m = 1$  and  $m, p$  are such that the number average molecular weight is 2,030 and the equivalent weight is 1,015.

**Method b**

3 g of anhydrous  $\text{CaCl}_2$ , 5.6 g of perfluoropolyether diacylfluoride having the structure  $\text{FOCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COF}$  wherein  $p/m = 1$  and the equivalent weight is equal to 780, and 5 g of perfluoropolyether diacylchloride of formula (V)



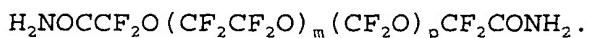
wherein  $p/m = 1$  and the equivalent weight is equal to 1,024, as dispersing agent, are introduced into a 50 ml fluorinated polymeric test tube, stirred with a magnet. It is heated to  $120^\circ\text{C}$  and is left at said temperature for 20 hours. After cooling of the mass to room temperature it is diluted with inert fluorinated solvent (CFC 113) and the solid residue is filtered. The solvent is removed by distillation at reduced pressure and 10 g of a compound are obtained, which, characterized by NMR<sup>19</sup>F and IR spectroscopy, shows to be the perfluoropolyether diacylfluoride of formula (V)



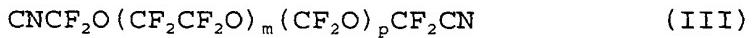
wherein  $p/m = 1$  and  $m, p$  are such that the number average molecular weight is 2,030 and the equivalent weight is 1,015.

PFPE-dinitrile

100 g of perfluoropolyether diester of formula  $\text{CH}_3\text{OOC}\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ , obtainable as described in EP 1,114,824, are reacted with gaseous ammonia (3 g) to give the corresponding diamide of formula



Said diamide, subjected to dehydration with  $\text{P}_2\text{O}_5$  at the temperature of 170°C, gives 90 g of a compound which, characterized by NMR<sup>19</sup>F and IR spectroscopy, shows to be the perfluoropolyether dinitrile of formula (III):



wherein p/m = 1 and p, m are such that the number average molecular weight of the nitrile is 1,970 and the equivalent weight is 985.

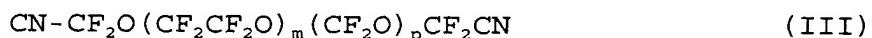
#### EXAMPLE 1

Into a 100 ml flask, equipped with mechanical stirrer, bubbling pipe to introduce hydrogen/nitrogen, condenser connected to a bubble-counter to visualize the outflowing gas flow, dropping funnel for the perfluoropolyether dinitrile feeding

- 2 g of Pd/CaF<sub>2</sub> catalyst containing 1.5% by weight of Pd,
- 40 ml of 1,3-bis(trifluoromethyl) benzene (HFX or BTB) having a boiling temperature equal to 120°C, are introduced.

By external heating with thermostated oil bath, the sol-

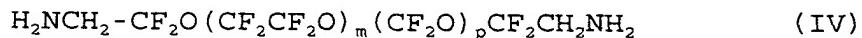
vent (HFX) is brought to reflux at a temperature of about 120°C, hydrogen is fed at a flow-rate of about 1,500 ml/h, maintaining constant the flow flowing out from the bubble-counter, and 4 g of perfluoropolyether dinitrile of structure (III) :



are fed, wherein  $p/m = 1$  and  $p$ ,  $m$  are such that the number average molecular weight is 1,970 and the equivalent weight is 985.

The nitrile is fed in 60 minutes. When the feeding is over, it is cooled to room temperature, under nitrogen flow, and is filtered. The solvent is removed by distillation under reduced pressure at 50°C, obtaining a compound which is analyzed by NMR<sup>19</sup>F and <sup>1</sup>H.

The analyses show a nitrile conversion equal to 100% and a selectivity in amine of formula (IV)



of 97.7% and a yield of 97.7%.

#### EXAMPLE 2

- Into the equipment described in the Example 1
- 4 g of Pd/CaF<sub>2</sub> catalyst containing 1.5% by weight of Pd,
- 40 ml of D 100 (mixture of perfluorobutyltetrahydrofuran and perfluoropropyltetrahydropyran having a boiling temperature of 100°C), are introduced.

It is heated by oil bath so to bring to reflux the solvent (D 100), hydrogen is introduced with a flow-rate of about 1,500 ml/h, maintaining constant the flow flowing out from the bubble-counter, and 4 g of the perfluoropolyether dinitrile having structure (III) of the Example 1 are fed in 60 minutes. When the feeding is over, it is cooled to room temperature and one proceeds as in the Example 1. A nitrile conversion of 100% and a selectivity in amine of formula (IV) of 97.8% and a yield of 97.8%, are obtained.

#### EXAMPLE 3

Into the same equipment described in the previous Examples

- 4 g of Pd/CaF<sub>2</sub> (recovered by filtration at the end of the Example 2),
- 40 ml of D 100, are introduced.

By heating at a temperature of 100°C, 1,500 ml/h of H<sub>2</sub> and 4 g of the perfluoropolyether dinitrile (III) of the Example 1 are fed. When feeding is over, the compound is isolated according to the methods described in the Example 1. The amine of formula (IV) is obtained with a conversion of nitrile (III) of 100% and a yield in amine of formula (IV) of 97.5%.

#### EXAMPLE 4 (comparative)

Into the equipment described in the Example 1

- 0.5 g g of Pd/C containing 10% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

It is heated by external oil bath up to 120°C, hydrogen is introduced with a 1,500 ml/h flow-rate and 5 g of perfluoropolyether dinitrile (III) of the Example 1 are fed. The reaction compound is isolated according to the methods described in the Example 1. The NMR (<sup>19</sup>F and <sup>1</sup>H) analyses show a conversion of the perfluoropolyether dinitrile of 100% and a yield in amine of formula (IV) of 32.6%.

EXAMPLE 5 (comparative)

Into the equipment described in the Example 1

- 1 g of Pd/CaCO<sub>3</sub>, containing 5% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

With the methods described in the Example 1, 5 g of perfluoropolyether dinitrile of formula (III) are fed in hydrogen flow in 60 minutes. A conversion of the perfluoropolyether dinitrile of 100% and a yield in perfluoropolyether diamine of 29.2% are obtained.

EXAMPLE 6 (comparative)

Into the equipment described in the Example 1

- 1 g of Pd/BaSO<sub>4</sub>, containing 5% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

With the methods described in the Example 1, 5 g of per-

fluoropolyether dinitrile (III) of the Example 1 are fed in 90 minutes. A conversion of the perfluoropolyether dinitrile of 100% and a yield in perfluoropolyether diamine of 14% are obtained.

EXAMPLE 7 (comparative)

Into the equipment of the Example 1

- 1 g of Pd/BaSO<sub>4</sub> containing 5% by weight of Pd,
- 40 ml of D100, are introduced.

With the methods described in the Example 1, 5 g of perfluoropolyether dinitrile (III) of the Example 1 are fed in hydrogen flow in 90 minutes. The perfluoropolyether dinitrile results converted in a mixture of compounds not containing PFPE-diamine.

EXAMPLE 8 (comparative)

Into the equipment of the Example 1

- 0.27 g of Co-Raney containing 50% by weight of Co,
- 40 ml of HFX, are introduced.

With the methods described in the Example 1, 5 g of perfluoropolyether dinitrile (III) of the Example 1 are fed in hydrogen flow in 60 minutes. No conversion of the reactant (III) is noticed.

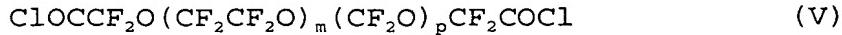
EXAMPLE 9

Into the same equipment of the Example 1

- 3.7 g of Pd/CaF<sub>2</sub> containing 1.5% of Pd,

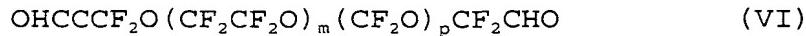
- 40 ml of HFX, are introduced.

With the same methods of the Example 1, 3.7 g of perfluoropolyether diacylchloride of formula (V) are fed in 30 minutes, in hydrogen flow:



wherein  $p/m = 1$  and  $m, p$  are such that the number average molecular weight is 2,030 and the equivalent weight is 1,015.

When the PFPE-diacylchloride feeding is over, the mass is left at the reaction temperature and in hydrogen flow for further 30 minutes, then it is cooled to room temperature and the compound is isolated and characterized according to the methods reported in the Example 1. A conversion of the perfluoropolyether diacylchloride of 100% and a yield in perfluoropolyether dialdehyde of formula (VI):



of 96.3% are obtained. The catalyst recovered from this test, by filtration, is used for two additional reduction tests exactly carried out with the same reactant aliquots and operating methods. The perfluoropolyether dialdehyde is isolated with a yield, for both tests, of 96%.

#### EXAMPLE 10

Into the same equipment of the Example 1

- 3.67 g of Pd/AlF<sub>3</sub>, containing 1.5% of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

By operating as described in the Example 1, 3.67 g of perfluoropolyether diacylchloride (V) of the Example 10 are fed in 30 minutes, in hydrogen flow. The compound is isolated according to the methods described in the Example 10. A conversion of the perfluoropolyether diacylchloride of 100% and a yield in perfluoropolyether dialdehyde of 96.7% are obtained.

EXAMPLE 11 (comparative)

Into the equipment described in the Example 1

- 0.6 g of Pd/C containing 10% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

One operates according to the methods described in the Example 11, by feeding in hydrogen flow 4 g of perfluoropolyether diacylchloride (V) of the Example 10. A conversion of the perfluoropolyether diacylchloride of 100% and a yield in perfluoropolyether dialdehyde of 16.1% are obtained.

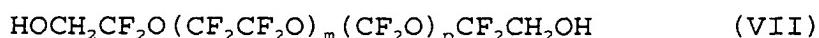
EXAMPLE 12

Into the same reactor of the Example 1

- 4 g of Pd/CaF<sub>2</sub> containing 1.5% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

The temperature is brought to 80°C, hydrogen is introduced with a flow rate equal to 1,500 ml/h and 4 g of perfluoropolyether diacylchloride (V) of the Example 10 are fed in 30

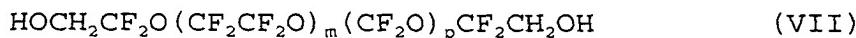
minutes. When feeding is over, it is cooled to room temperature in nitrogen flow and is filtered. The solvent is removed by distillation at 50°C under reduced pressure. The NMR<sup>19</sup>F and <sup>1</sup>H analyses show a conversion of the perfluoropolyether diacylchloride of 100% and a yield in alcohol of formula (VII):



of 97.5%.

#### EXAMPLE 13

The Example 12 has been exactly repeated but by using, as solvent, D100 (mixture of perfluorobutyltetrahydrofuran and perfluoropropyltetrahydropyran having a boiling temperature of 100°C) at the place of HFX. A conversion of the perfluoropolyether diacylchloride of 100% and a yield in alcohol of formula (VII):



of 97% are obtained. The catalyst has been recovered and reused in other 4 repetitive subsequent tests, in each of them the catalyst isolated from the preceding test has been reused, obtaining in each test a conversion of 100% and a yield of 97%.

#### EXAMPLE 14

Into the same reactor of the Example 1

- 4 g of Pd/CaF<sub>2</sub> containing 1.5% by weight of Pd,
- 40 ml of HFX, are introduced.

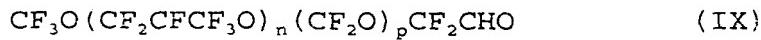
With the same operating modalities of the Example 13, 3.5 g of perfluoropolyether dialdehyde (VI) of the Example 10 are fed in hydrogen flow. The reduction compound is isolated and characterized likewise as described in the Example 13. A conversion of the perfluoropolyether dialdehyde of 100% and a yield in perfluoropolyether alcohol of formula (VII) higher than 99% are obtained.

#### EXAMPLE 15

Into the equipment described in the Example 1 there are fed:

- 4.8 g of Pd/CaF<sub>2</sub> containing 5% by weight of Pd,
  - 59 g of perfluoropolyether acylchloride of formula (VIII)
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COCl}$  (VIII)

wherein n/p = 25 and n, p are integers such that the number average molecular weight is 700. The reactor is heated by an oil bath so to bring the temperature to 120°C, then hydrogen is fed at a flow-rate of 8,000 ml/h for about 3 h. It is then cooled to room temperature under nitrogen flow. The reaction compound is isolated. The NMR (<sup>19</sup>F and <sup>1</sup>H) analysis of the compound shows a conversion of 95% of the starting perfluoropolyether acylchloride and a yield in the perfluoropolyether aldehyde of formula (IX) :

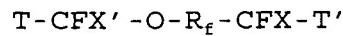


21

of 95%.

**CLAIMS**

1. A process for the preparation of perfluoropolyethers of formula:



(I)

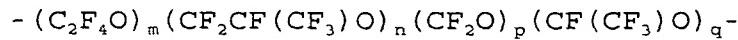
wherein:

T is -F, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> perfluoroalkyl, -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO;

T' = T with the proviso that when T is F or C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> perfluoroalkyl, T' is -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO;

X, X', equal to or different from each other, are -F or -CF<sub>3</sub>;

R<sub>f</sub> is selected from:



wherein the sum n+m+p+q ranges from 2 to 200,

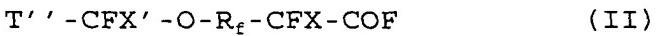
the (p+q)/(m+n+p+q) ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100, the n/m ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5 to 3; m, n, p, q are equal to or different from each other and when m, n range from 1 to 100, preferably from 1 to 80, then p, q range from 0 to 80, preferably from 0 to 50; the units with n, m, p, q indexes being statistically distributed along the chain;

- (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>r</sub>- wherein r ranges from 2 to 200,

- (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>s</sub>- wherein s ranges from 2 to 200,

comprising the following steps:

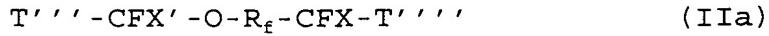
## A) preparation of perfluoropolyethers of formula



wherein  $T''$  is  $-COF$ ,  $-F$ ,  $C_1-C_3$  perfluoroalkyl,  $X$ ,  $X'$ ,  $R_f$  are as above defined, by reduction of the corresponding perfluoropolyethers containing peroxidic bonds, with gaseous hydrogen in the presence of a catalyst formed by metals of the VIII group supported on metal fluorides, at a temperature from  $20^\circ\text{C}$  to  $140^\circ\text{C}$ , and at a pressure between 1 and 50 atm;

- B) treatment of the formula (II) compounds with inorganic chlorides, preferably  $\text{CaCl}_2$ , by heating at a temperature in the range  $100^\circ-150^\circ\text{C}$  obtaining perfluoropolyethers having acylchloride  $-COCl$  end groups;
- B') treatment of the formula (II) acylfluoride or of the corresponding ester or of the corresponding acylchloride with gaseous ammonia, obtaining the corresponding amide which is subsequently dehydrated preferably with  $P_2O_5$ , at a temperature in the range  $150^\circ-200^\circ\text{C}$ , preferably at  $170^\circ\text{C}$ , with the obtainment of perfluoropolyethers with nitrile  $-CN$  end groups;
- C) reduction of the perfluoropolyethers with acylchloride end groups, obtained in step B), or with nitrile end groups, obtained in step B'), of formula

(IIa) :



wherein:

$T''' = -F, C_1-C_3$  perfluoroalkyl,  $-CN, -COCl,$   
 $T'''' = T'''$  with the proviso that when  $T'''$  is  $-F$  or  
 $C_1-C_3$  perfluoroalkyl,  $T''''$  is  $-CN, -COCl,$   
with gaseous hydrogen in the presence of a catalyst  
constituted by metals of the VIII group selected  
from Pd, Rh, Ru, supported on solid metal fluorides,  
at a temperature from  $20^{\circ}C$  to  $150^{\circ}C$ , preferably from  
 $80^{\circ}C$  to  $120^{\circ}C$  and at a pressure between 1 and 50  
atm, preferably between 1 and 10 atm, optionally in  
the presence of inert solvents.

2. A process according to claim 1 wherein  $R_f$  is selected from the following structures:  
 $- (CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_p - ,$   
 $- (CF_2CF(CF_3)O)_n - (CF_2O)_p - (CF(CF_3)O)_q .$
3. A process according to claims 1-2 wherein the metal fluoride of step C) is selected from the group formed by  $CaF_2, BaF_2, MgF_2, AlF_3$ , preferably  $CaF_2$ .
4. A process according to claims 1-3 wherein the concentration of the VIII group metal on the metal fluoride of the catalyst of step C) is comprised beteen 0.1% and 10% with respect to the total weight of the catalyst, prefe-

rably between 1% and 2% by weight.



## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001734

REG. A

DATA DI DEPOSITO

L 0 1 / L 0 8 / 2 0 0 2 A F 2 6 5 7 / 0 3 1

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

L 0 1 / L 0 8 / 2 0 0 2

## D. TITOLO

"PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI PERFLUOROPOLIETERI CON TERMINALI ALDEIDICI, ALCOLICI, AMMINICI MEDIANTE RIDUZIONE CATALITICA"

## L. RIASSUNTO

Processo per la preparazione di perfluoropolieteri aventi terminali reattivi -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CHO, -CH<sub>2</sub>OH, mediante riduzione dei corrispondenti perfluoropolieteri aventi gruppi terminali -CN, -COC<sub>1</sub>, -CHO impiegando idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da Pd, Rh, o Ru, supportato su fluoruri metallici solidi, ad una temperatura da 20°C a 150°C e ad una pressione tra 1 e 50 atm.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SV

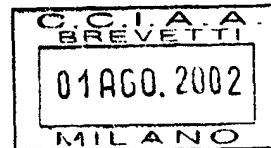
AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Via Turati, 12.

\* \* \* \* MI 2002 A 001734

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di perfluoropolieteri (PFPE) contenti gruppi terminali reattivi.

Più in particolare l'invenzione si riferisce ad un processo per la preparazione con rese elevate, anche maggiori del 90%, di perfluoropolieteri contenti gruppi terminali reattivi a partire dai corrispondenti precursori perfluoropolieterei contenenti gruppi terminali riducibili con idrogeno in presenza di catalizzatori metallici supportati. Più dettagliatamente l'invenzione riguarda un processo di idrogenazione catalitica di PFPE aventi gruppi terminali riducibili quali nitrili, acilcloruri, aldeidi, a dare i corrispondenti prodotti con terminali amminici, aldeidici, alcolici, detta riduzione essendo effettuata con idrogeno in presenza di catalizzatori costituiti da metalli di transizione dell'VIII gruppo supportati su fluoruri inorganici.

Sono noti processi per convertire gruppi terminali esterei o acil fluoruri di perfluoropolieteri nei corrispondenti alcoli primari mediante riduzione con idruri metallici, ad esempio  $\text{LiAlH}_4$ . Tuttavia detti processi sono difficilmente gestibili industrialmente.



0V

Perfluoropolieteri aventi terminali amminici vengono ottenuti dai corrispondenti perfluoropolieteri aventi terminali esteri fluorosolfonici mediante reazione con ammoniaca o ammine idrogenate primarie. Si vedano i brevetti USP 3.810.874, USP 3.766.251, USP 5.446.205. Tali processi presentano una scarsa conversione e/o selettività nell'ammina primaria.

Tra i metodi noti per ottenere i derivati aldeidici di composti fluorurati si può citare la riduzione chimica con idruri di precursori carbonilici che tuttavia danno rese molto basse. Solo nel caso dell'estere trifluoroacetico, mediante riduzione con  $\text{LiAlH}_4$  in etere etilico a  $-78^\circ\text{C}$  si ottiene con resa del 71% la corrispondente aldeide (O. R. Pierce, T. G. Cane, J. Am. Chem. Soc. 76, 300 (1954)). La Richiedente ha verificato che mediante processi di riduzione chimica con idruri a partire da derivati PFPE contenenti gruppi carbonilici (esteri, acil-fluoruri e/o -cloruri) si ottengono unicamente i corrispondenti derivati alcolici mentre i derivati aldeidici, quando presenti, costituiscono un sottoprodotto.

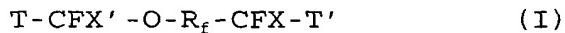
E' noto un processo di idrogenazione catalitica di nitri- li di composti fluorurati ad ammine mediante l'utilizzo di metallo-Raney come catalizzatore (US 6.054.615), in particolare Co-Raney. Tuttavia questo processo non è selettivo in quanto non si ottiene esclusivamente l'ammina primaria ma una miscela di ammine primaria, secondaria e terziaria che sono difficili da separare.

La Richiedente ha verificato che utilizzando il processo di idrogenazione con Co-Raney su nitrili di PFPE non si ottiene alcuna conversione (si vedano gli esempi di confronto).

Era pertanto sentita l'esigenza di avere a disposizione un processo ad elevata resa, anche maggiore del 90%, per ottenere da precursori perfluoropolieterei con terminali acil-cloruri, aldeidici o nitrilici i corrispondenti prodotti di riduzione con terminali aldeidici, alcolici, amminici.

La Richiedente ha ora sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un processo di riduzione catalitica che permette di ottenere elevate conversioni e rese, anche maggiori del 90% nei suddetti prodotti di riduzione.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo ad elevata resa per la preparazione di perfluoropolieteri con terminali aldeidici, alcolici, amminici, aventi struttura (I) :



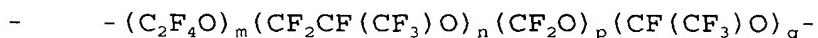
in cui:

$T = -F$ , perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CHO$ ;

$T' = T$  con la condizione che quando  $T = F$  o perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $T' = -CH_2OH$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CHO$ ;

$X$ ,  $X'$ , uguali o diversi tra loro, sono  $-F$  o  $-CF_3$ ;

$R_f$  è scelto tra:



in cui

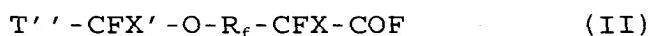
la somma  $n+m+p+q$  varia da 2 a 200, il rapporto  $(p+q)/(m+n+p+q)$  è minore o uguale a 10:100, preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100,

il rapporto  $n/m$  varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5 a 3;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  sono uguali o diversi tra loro e quando  $m$ ,  $n$  variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allora  $p$ ,  $q$  variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50; le unità con indici  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ , essendo distribuite statisticamente lungo la catena;

- $(CF_2CF_2CF_2O)_r$  - in cui  $r$  varia da 2 a 200,
- $(CF(CF_3)CF_2O)_s$  - in cui  $s$  varia da 2 a 200,

comprendente le seguenti fasi:

A) preparazione di perfluoropolieteri di formula



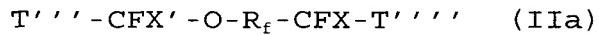
in cui  $T''$  è  $-COF$ ,  $-F$ , perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $X, X'$ ,  $R_f$  sono come sopra definiti,

mediante la riduzione dei corrispondenti perfluoropolieteri contenenti ponti perossidici, ottenibili per fotoossidazione di tetrafluoroetilene e/o perfluoropropene, impiegando idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo supportati su fluoruri metallici, optionalmente in presenza di solventi perfluorurati inerti, ad una temperatura da  $20^\circ C$  a  $140^\circ C$ , preferibilmente tra  $80^\circ C$  e  $130^\circ C$  e ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm;





- B) trattamento dei composti di formula (II) con cloruri inorganici, preferibilmente  $\text{CaCl}_2$ , scaldando ad una temperatura compresa tra 100 e 150°C con l'ottenimento di perfluoropolieteri con gruppi terminali acilcloruro - $\text{COCl}$ ;
- B') trattamento dell'acilfloruro di formula (II) o del corrispondente estere o del corrispondente acilcloruro con ammoniaca gassosa, con l'ottenimento della corrispondente ammide la quale viene successivamente disidratata con un agente disidratante, ad esempio con  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ad una temperatura compresa tra 150 e 200°C, preferibilmente a 170°C, con l'ottenimento di perfluoropolieteri con gruppi terminali nitrilici - $\text{CN}$ ;
- C) riduzione dei perfluoropolieteri con gruppi terminali acilcloruri, ottenuti nella fase B), oppure con terminali nitrilici, ottenuti nella fase B'), di formula (IIa):



in cui:

$\text{T}'''' = -\text{F}$ , perfluoroalchile  $\text{C}_1-\text{C}_3$ , - $\text{CN}$ , - $\text{COCl}$ ,

$\text{T}''''' = \text{T}''''$  con la condizione che quando  $\text{T}''''$  è - $\text{F}$  o perfluoroalchile  $\text{C}_1-\text{C}_3$ ,  $\text{T}'''''$  è - $\text{CN}$ , - $\text{COCl}$ ,

impiegando idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo scelti tra Pd, Rh, Ru, supportati su fluoruri metallici solidi, stabili alle condizioni di reazione, ad una temperatura da

D

20°C a 150°C, preferibilmente tra 80°C e 120°C e ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm, optionalmente in presenza di solventi inerti, ottenendo i composti di formula (I).

La fase A) è descritta in una domanda di brevetto depositata contemporaneamente alla presente domanda ed è qui incorporata integralmente per riferimento. In particolare la fase A) può essere effettuata in continuo o in discontinuo, preferibilmente allontanando l'HF che si forma durante la reazione, ad esempio mediante lo stesso flusso di idrogeno entrante.

Quali metalli dell'VIII gruppo possono essere citati ad esempio Pd, Pt, Rh.

I fluoruri metallici preferiti utilizzabili come supporti sono fluoruri metallici semplici, complessi o loro miscele, solidi alle condizioni di reazione escludendo quelli che in presenza di HF formano fluoroidrati stabili, quali ad esempio KF o NaF o che presentano una solubilità in HF maggiore del 10% in peso.

Più preferibilmente i fluoruri metallici sono scelti nel gruppo costituito da CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, ancora più preferibilmente CaF<sub>2</sub>.

La concentrazione del metallo dell'VIII gruppo sul supporto è compresa tra lo 0,1% e il 10% rispetto al peso totale del catalizzatore, preferibilmente tra l'1% e il 2% in peso.

La quantità di catalizzatore utilizzata è compresa tra

l'1% e il 10%, preferibilmente tra l'1% e il 5% in peso rispetto al perfluoropolietere perossidico da ridurre.

In particolare le strutture preferite della catena perfluoroossialchilenica  $R_f$  sono scelte tra le seguenti:

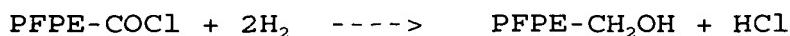
- $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_p -$ ,
- $(CF_2CF(CF_3)O)_n - (CF_2O)_p - (CF(CF_3)O)_q$

in cui gli indici hanno i significati sopra indicati.

La fase B) viene effettuata mediante una reazione solido-liquido fra un largo eccesso di cloruro inorganico e l'acil fluoruro di formula (II). La reazione viene condotta ad una temperatura superiore a 100°C, sotto energica agitazione per garantire una buona dispersione del sale inorganico nel fluido. In alternativa al trattamento con  $CaCl_2$  della fase B) si può idrolizzare il prodotto di formula (II) ottenendo il corrispondente acido carbossilico che viene successivamente trattato con  $SOCl_2$ , in presenza di una ammina terziaria, ad esempio piridina, ad una temperatura compresa tra 50 e 100°C, preferibilmente 70°C, ottenendo il corrispondente acilcloruro.

Qui di seguito viene descritta in dettaglio la fase C). Nel caso che nella fase C) si ottenga l'aldeide essa può essere ulteriormente ridotta secondo quanto descritto nella fase C) a dare il corrispondente alcool. Pertanto la reazione di idrogenazione dei gruppi funzionali della fase C) può essere schematicamente rappresentata come segue:





Il processo può essere effettuato in continuo o in discontinuo, preferibilmente allontanando l'HCl quando si forma.

I fluoruri metallici utilizzati come supporti possono essere fluoruri metallici semplici, complessi o loro miscele, preferibilmente scelti nel gruppo costituito da CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, più preferibilmente CaF<sub>2</sub>.

La concentrazione del Pd, Rh o Ru sul supporto è compresa tra lo 0,1% ed il 10%, preferibilmente tra 1% e 2% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore.

Il processo della presente invenzione consente di ottenere i corrispondenti prodotti di riduzione con rese anche superiori al 90%, in genere maggiori del 95%.

E' stato trovato dalla Richiedente che la fase C) della presente invenzione può anche essere utilizzata per la preparazione di altri composti fluorurati, in particolare i composti perfluoroalchilici, preferibilmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, aventi terminali aldeidici, alcolici e amminici a partire dai corrispondenti precursori perfluoroalchilici aventi gruppi terminali acilcloruri, aldeidici e nitrilici.

La fase di riduzione C) risulta inoltre applicabile ai composti di formula (IIa) in cui T''' è H oppure Cl e T'''' è CN oppure COCl.



I seguenti esempi sono dati a titolo illustrativo e non sono limitativi della presente invenzione.

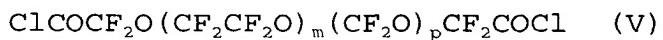
### ESEMPI

#### SINTESI DEI PRECURSORI

##### PFPE-diacilcloruro

###### **Metodo a**

In un reattore in vetro da 500 ml munito di agitazione meccanica si caricano 50 ml di cloruro di tionile e 2,5 ml di piridina. Si scalda a 70°C e si alimentano in 1 ora e mezza 250 g di perfluoropolietere diacido carbossilico avente formula  $\text{HOOCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COOH}$ , in cui  $p/m = 1$  e il peso equivalente (peso molecolare medio numerico/numero medio di gruppi -COOH) è pari a 989. Si mantiene a tale temperatura sino a cessato sviluppo di gas, quindi si raffredda e si lascia decantare per una notte. La fase inferiore organica viene recuperata e l'eccesso di cloruro di tionile rimosso tramite distillazione a pressione ridotta alla temperatura di 70°C. Si ottengono 249 g di prodotto, che, caratterizzato mediante NMR  $^{19}\text{F}$  e spettroscopia IR, risulta essere il perfluoropolietere diacilcloruro di formula (V)



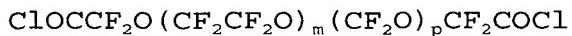
dove  $p/m = 1$  ed  $m$ ,  $p$  sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.030 e il peso equivalente è 1.015.

###### **Metodo b**

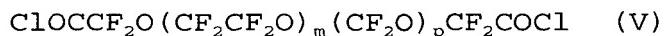
In un provettone in materiale polimerico fluorurato da 50



ml, agitato con magnete, si caricano 3 g di  $\text{CaCl}_2$  anidro, 5,6 g di perfluoropolietere diacilfluoruro avente la struttura  $\text{FOCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COF}$  in cui  $p/m = 1$  ed il peso equivalente è pari a 780, e 5 g di perfluoropolietere diacilcloruro di formula (V)



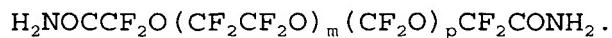
in cui  $p/m = 1$  e un peso equivalente pari a 1.024, come dispersente. Si scalda a  $120^\circ\text{C}$  e si lascia a tale temperatura per 20 ore. Dopo raffreddamento della massa a temperatura ambiente si diluisce con solvente fluorurato inerte (CFC 113) e si filtra il residuo solido. Si allontana il solvente per distillazione a pressione ridotta e si ottengono 10 g di un prodotto il quale, caratterizzato tramite  $\text{NMR}^{19}\text{F}$  e spettroscopia IR, risulta essere il perfluoropolietere diacilcloruro di formula (V)



dove  $p/m = 1$  ed  $m$ ,  $p$  sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.030 e il peso equivalente è 1.015.

#### PFPE-dinitrile

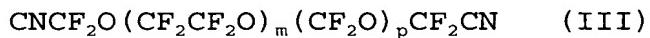
100 g di perfluoropolietere diestere di formula  $\text{CH}_3\text{OOCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ , ottenibili come descritto in EP 1.114.824, vengono fatti reagire con ammoniaca gassosa (3 g) a dare la corrispondente diammide di formula



Tale diammide, sottoposta a disidratazione con  $\text{P}_2\text{O}_5$  alla

62

temperatura di 170°C, fornisce 90 g di un prodotto che, caratterizzato tramite NMR<sup>19</sup>F e spettroscopia IR, risulta essere il perfluoropolietere dinitrile di formula (III)



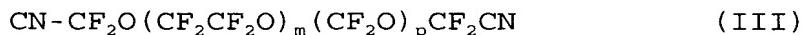
dove p/m = 1 e p, m sono tali che il peso molecolare medio numerico del nitrile è 1.970 e il peso equivalente è 985.

#### Esempio 1

In un pallone da 100 ml, munito di agitatore meccanico, pescante per introdurre idrogeno/azoto, refrigerante collegato ad un contabolle per visualizzare il flusso dei gas in uscita, imbuto gocciolatore per l'alimentazione del perfluoropolietere dinitrile, si caricano:

- 2 g di catalizzatore Pd/CaF<sub>2</sub> contenente 1'1,5% in peso di Pd,
- 40 ml di 1,3-bis(trifluorometil) benzene (HFX o BTB) avente una temperatura di ebollizione pari a 120°C.

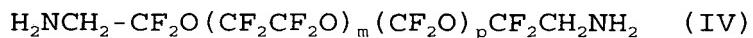
Mediante riscaldamento esterno con bagno ad olio termostato si porta a riflusso il solvente (HFX), ad una temperatura di circa 120°C, si alimenta idrogeno ad una portata di ca. 1.500 ml/h, mantenendo costante il flusso in uscita dal contabolle, e si alimentano 4 g di perfluoropolietere dinitrile di struttura (III):



dove p/m = 1 e p, m sono tali che il peso molecolare medio numerico del nitrile è 1.970 e il peso equivalente è 985.

Il nitrile viene alimentato in 60 minuti. A fine carica, si raffredda a temperatura ambiente, in flusso di azoto, e si filtra. Si allontana il solvente per distillazione a pressione ridotta a 50°C, ottenendo un prodotto che viene analizzato mediante NMR<sup>19</sup>F e <sup>1</sup>H.

Le analisi indicano una conversione del nitrile pari al 100% ed una selettività in ammina di formula (IV)



del 97,7% ed una resa del 97,7%.

### Esempio 2

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si carica:

- 4 g di catalizzatore Pd/CaF<sub>2</sub>, contenente l'1,5% in peso di Pd,
- 40 ml di D 100 (miscela di perfluorobutiltetraidrofurano e perfluoropropiltetraidropirano avente una temperatura di ebollizione di 100°C).

Si scalda mediante bagno ad olio in modo da portare a riflusso il solvente (D100), si introduce idrogeno con una portata di 1.500 ml/h, mantenendo costante il flusso in uscita dal contabolle, e si alimentano in 60 minuti 4 g del perfluoropolietere dinitrile di struttura (III) dell'esempio 1. A fine alimentazione si raffredda a temperatura ambiente e si procede come nell'esempio 1. Si ottiene una conversione del nitrile del 100% ed una selettività in ammina di formula



del 97,8% ed una resa del 97,8%.

### Esempio 3

Nella stessa apparecchiatura descritta negli esempi precedenti si caricano:

- 4g di Pd/CaF<sub>2</sub> (recuperato per filtrazione alla fine dell'esempio 2),
- 40 ml di D100.

Riscaldando ad una temperatura di 100°C si alimentano 1.500 ml/h di H<sub>2</sub> e 4 g del perfluoropolietere dinitrile (III) dell'esempio 1. A fine carica si isola il prodotto secondo le modalità descritte nell'esempio 1. Si ottiene l'ammina di formula (IV) con una conversione del nitrile (III) del 100% ed una resa in ammina di formula (IV) del 97,5%.

### Esempio 4 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si caricano:

- 0,5g di Pd/C contenente il 10% in peso di Pd,
- 40 ml HFX.

Si scalda con bagno ad olio esterno fino a 120°C, si introduce idrogeno con una portata di 1.500 ml/h e si alimentano in 60 minuti 5 g di perfluoropolietere dinitrile (III) dell'esempio 1. Il prodotto di reazione viene isolato secondo le modalità descritte nell'esempio 1. Le analisi NMR (<sup>19</sup>F e <sup>1</sup>H) indicano una conversione del perfluoropolietere dinitrile del 100% ed una resa in ammina di formula (IV) del 32,6%.

**Esempio 5 (confronto)**

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si carica-no:

- 1 g di Pd/CaCO<sub>3</sub> contenente il 5% in peso di Pd,
- 40 ml di HFX.

Con le modalità descritte nell'esempio 1 si alimentano in corrente di idrogeno 5 g di perfluoropolietere dinitrile di formula (III) in 60 minuti. Si ottiene una conversione del perfluoropolietere dinitrile del 100% ed una resa in perfluoropolietere diammina del 29,2%.

**Esempio 6 (confronto)**

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si carica-no:

- 1 g di Pd/BaSO<sub>4</sub> contenente il 5% di Pd,
- 40 ml di HFX.

Con le modalità descritte nell'esempio 1 si alimentano in 90 minuti 5 g di perfluoropolietere dinitrile (III) dell'esempio 1. Si ottiene una conversione del perfluoropolietere dinitrile del 100% ed una resa in perfluoropolietere diammina del 14%.

**Esempio 7 (confronto)**

Nell'apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano:

- 1 g di Pd/BaSO<sub>4</sub> contenente il 5% di Pd,
- 40 ml di D100.

Con le modalità descritte nell'esempio 1 si alimentano in

corrente di idrogeno 5 g di perfluoropolietere dinitrile (III) dell'esempio 1 in 90 minuti. Il perfluoropolietere dinitrile risulta convertito in una miscela di prodotti che non contengono PFPE-diammina.

**Esempio 8** (confronto)

Nell'apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano:

- 0,27 g di Co-Raney contenente il 50% in peso di Co,
- 40 ml di HFX.

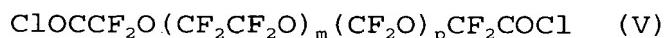
Con le modalità descritte nell'esempio 1 si alimentano in corrente di idrogeno 5 g di perfluoropolietere dinitrile (III) dell'esempio 1 in 60 minuti. Non si osserva conversione del reagente (III).

**Esempio 9**

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano:

- 3,7 g di Pd/CaF<sub>2</sub> contenente l'1,5% di Pd,
- 40 ml di HFX.

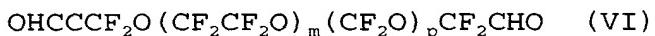
Con le stesse modalità dell'esempio 1, si alimentano in 30 minuti 3,7 g di perfluoropolietere diacilcloruro di formula (V)



dove p/m = 1 e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.030 e il peso equivalente è 1.015, in corrente di idrogeno.

Terminata l'alimentazione del PFPE-diacilcloruro si lascia la massa alla temperatura di reazione ed in corrente di

idrogeno per altri 30 minuti, quindi si raffredda a temperatura ambiente e si isola e caratterizza il prodotto secondo le modalità riportate nell'esempio 1. Si ottiene una conversione del perfluoropolietere diacilcloruro del 100% ed una resa in perfluoropolietere dialdeide di formula (VI)



del 96,3%. Il catalizzatore recuperato da questa prova, mediante filtrazione, viene utilizzato per altre due prove di riduzione condotte esattamente con le stesse cariche di reagente e modalità operative. Si isola il perfluoropolietere dialdeide con una resa, per entrambe le prove, del 96%.

#### Esempio 10

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano:

- 3,67 g di Pd/AlF<sub>3</sub> contenente l'1,5% di Pd,
- 40 ml di HFX.

Operando come descritto nell'esempio 1 si alimentano in 30 minuti 3,67 g di perfluoropolietere diacilcloruro (V) dell'esempio 10, in corrente di idrogeno. Si isola il prodotto secondo le modalità descritte nell'esempio 10. Si ottiene una conversione del perfluoropolietere diacilcloruro del 100% ed una resa in perfluoropolietere dialdeide del 96,7%.

#### Esempio 11 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si carica:

- 0,6 g di Pd/C contenente il 10% in peso di Pd,



- 40 ml di HFX.

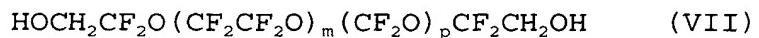
Si opera secondo le modalità descritte nell'esempio 11 caricando in corrente di idrogeno 4 g di perfluoropolietere diacilcloruro (V) dell'esempio 10. Si ottiene una conversione del perfluoropolietere diacilcloruro del 100% ed una resa in perfluoropolietere dialdeide del 16,1%.

#### Esempio 12

Nello stesso reattore dell'esempio 1 si caricano:

- 4 g di Pd/CaF<sub>2</sub> contenente l'1,5% in peso di Pd,
- 40 ml di HFX.

Si porta la temperatura a 80°C, si introduce idrogeno con una portata pari a 1.500 ml/h e si alimentano in 30 minuti 4 g di perfluoropolietere diacilcloruro (V) dell'esempio 10. A fine carica si raffredda a temperatura ambiente in flusso d'azoto e si filtra. Si allontana il solvente per distillazione a 50°C a pressione ridotta. Le analisi NMR<sup>19</sup>F e <sup>1</sup>H indicano una conversione del perfluoropolietere diacilcloruro del 100% ed una resa in alcol di formula (VII)



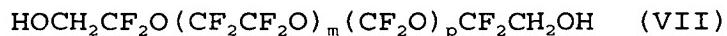
del 97,5%.

#### Esempio 13

E' stato ripetuto esattamente l'esempio 12 ma utilizzando come solvente il D100 (miscela di perfluorobutiltetraidrofurano e perfluoropropiltetraidropirano avente una temperatura di ebollizione di 100°C) anziché HFX. Si ottiene una conversione

0V

del perfluoropolietere diacilcloruro del 100% ed una resa in  
alcol di formula (VII)



del 97%. Il catalizzatore è stato recuperato e riutilizzato in altre 4 prove ripetitive successive, in ciascuna delle quali è stato riutilizzato il catalizzatore separato dalla prova precedente, ottenendo in ciascuna prova una conversione del 100% e resa del 97%.

#### Esempio 14

Nello stesso reattore dell'esempio 1 si caricano:

- 4 g di Pd/CaF<sub>2</sub> contenente 1'1,5% di Pd,
- 40 ml di HFX.

Con le stesse modalità operative dell'esempio 13 si alimentano in corrente di idrogeno 3,5 g di perfluoropolietere dialdeide (VI) dell'esempio 10. Il prodotto di riduzione viene isolato e caratterizzato in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 13. Si ottiene una conversione della perfluoropolietere dialdeide del 100% ed una resa nel perfluoropolietere alcol di formula (VII) maggiore del 99%.

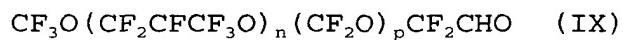
#### Esempio 15

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si carica:

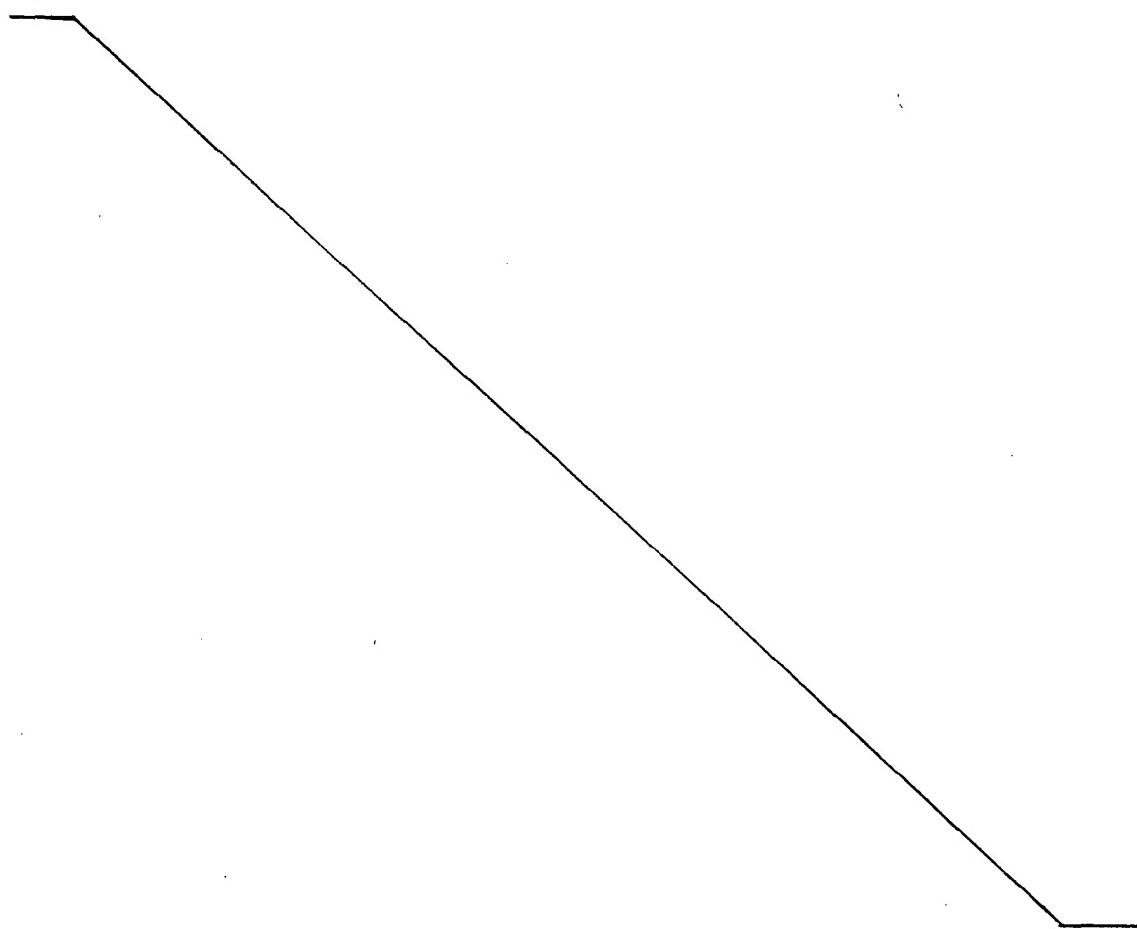
- 4,8 g di Pd/CaF<sub>2</sub> contenente il 5% in peso di Pd,
- 59 g di perfluoropolietere acilcloruro di formula (VIII)



dove n/p = 25 e n, p sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico è 700. Si scalda il reattore con un bagno ad olio in modo da portare la temperatura a 120°C, si alimenta quindi idrogeno ad una portata di 8.000 ml/h per circa 3 h. Si raffredda quindi a temperatura ambiente in corrente di azoto. Si isola il prodotto di reazione. L'analisi NMR (<sup>19</sup>F e <sup>1</sup>H) del prodotto indica una conversione del 95% del perfluoropolietere acilcloruro di partenza ed una resa nel perfluoropolietere aldeide di formula (IX)



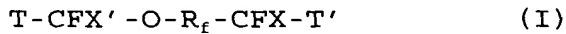
del 95%.



## RIVENDICAZIONI

D.V.

1. Processo per la preparazione di perfluoropolieteri di formula:



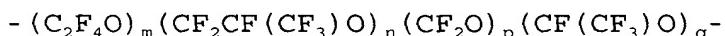
in cui:

$T$  è  $-F$ , perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CHO$ ;

$T'$  è uguale a  $T$  con la condizione che quando  $T$  è  $F$  o perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $T'$  è  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CHO$ ;

$X$ ,  $X'$ , uguali o diversi tra loro sono  $-F$  o  $-CF_3$ ;

$R_f$  è scelto tra:



in cui

la somma  $n+m+p+q$  varia da 2 a 200,

il rapporto  $(p+q)/(m+n+p+q)$  è minore o uguale a 10:100, preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100,

il rapporto  $n/m$  varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5 a 3;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  sono uguali o diversi tra loro e quando  $m$ ,  $n$  variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allora  $p$ ,  $q$  variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50; le unità con indici  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  essendo distribuite statisticamente lungo la catena;

$-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$  in cui  $r$  varia da 2 a 200,

$-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$  in cui  $s$  varia da 2 a 200,

comprendente le seguenti fasi:

- A) preparazione di perfluoropolieteri di formula



T'' -CFX'-O-R<sub>f</sub>-CFX-COF

(II)

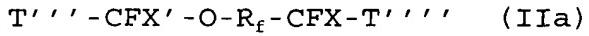
UV

in cui T'' è -COF, -F, perfluoroalchile C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, X, X', R<sub>f</sub> sono come sopra definiti, mediante la riduzione dei corrispondenti perfluoropolieteri contenenti ponti perossidici, con idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo supportati su fluoruri metallici, ad una temperatura da 20°C a 140°C, e ad una pressione tra 1 e 50 atm;

- B) trattamento dei composti di formula (II) con cloruri inorganici, preferibilmente CaCl<sub>2</sub>, scaldando ad una temperatura compresa tra 100 e 150°C con l'ottenimento di perfluoropolieteri con gruppi terminali acilcloruro -COCl;
- B') trattamento dell'acilfloruro di formula (II) o del corrispondente estere o del corrispondente acilcloruro con ammoniaca gassosa con l'ottenimento della corrispondente ammide la quale viene successivamente disidratata, preferibilmente con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ad una temperatura compresa tra 150 e 200°C, preferibilmente a 170°C, con l'ottenimento di perfluoropolieteri con gruppi terminali nitrilici -CN;
- C) riduzione dei perfluoropolieteri con gruppi terminali acilcloruri, ottenuti nella fase B), oppure con terminali nitrilici, ottenuti nella fase B'), di

(D)

formula (IIa) :



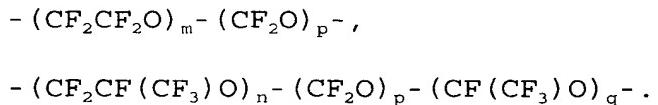
in cui:

$T'''' = -F$ , perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $-CN$ ,  $-COCl$ ,

$T''''' = T''''$  con la condizione che quando  $T''''$  è  $-F$  o perfluoroalchile  $C_1-C_3$ ,  $T'''''$  è  $-CN$ ,  $-COCl$ ,

con idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo scelti tra Pd, Rh, Ru, supportati su fluoruri metallici solidi, ad una temperatura da  $20^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $80^{\circ}\text{C}$  e  $120^{\circ}\text{C}$  e ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm, optionalmente in presenza di solventi inertii.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui  $R_f$  è scelto tra le seguenti strutture:



3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il fluoruro metallico della fase C) è scelto nel gruppo formato da  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ , preferibilmente  $\text{CaF}_2$ .

4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui la concentrazione del metallo dell'VIII gruppo sul fluoruro metallico del catalizzatore della fase C) è compresa tra lo 0,1% e il 10% rispetto al peso totale del catalizzatore, preferibilmente tra l'1% e il

2% in peso.

Milano,

- 1 AGO. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama



